

**Bibliographic Information**

**Thickening of colloidal solutions, emulsions, or dispersions.** Langmaack, Lothar. (Wolff Walsrode A.-G.). Ger. (1970), 3 pp. CODEN: GWXXAW DE 1719445 19700618 Patent written in German. Application: DE 64-37999 19641121. CAN 73:134243 AN 1970:534243 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
DE 1719445 1964-W37999	A 19641121	19700618	DE
DE 1719445	B	19700618	

Priority Application

DE 1964-W37999	19641121
----------------	----------

**Abstract**

Usually, cellulose ethers (I), used as thickening agents, give with water a thick soln. in which the components (II) to be dissolved, emulsified, or dispersed are incorporated. These suspensions are sometimes too viscous to mix properly. There fore, the dissoln. of I is delayed by aliphatic dialdehydes, allowing the mixing of II. On making this mixt. basic, I dissolves, increasing the viscosity. Thus, 2 parts methylcellulose crosslinked with glyoxal was suspended in 31 parts water. Under stirring, chalk 54, lithopone with 30% ZnS 9, TiO<sub>2</sub> 4, polyphosphate 0.1, and preservative 0.05 part were added. Then, the pH was adjusted with NH<sub>3</sub> to .apprx.10. Hence methylcellulose dissolved and thickened the suspension, leading to a homogeneous paste.

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 f

BEST AVAILABLE COPY

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.. 12 s

52

# Auslegeschrift 1 719 445

Aktenzeichen: P 17 19 445.5-43 (W 37999)

Anmeldetag: 21. November 1964

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 18. Juni 1970

10

11

21

22

43

44

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von verdickten kolloiden Lösungen,  
Emulsionen oder Dispersionen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Wolff Walsrode AG, 3030 Walsrode

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Langmaack, Dr. Lothar, 3036 Bomlitz

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 051 836

US-PS 2 879 268

DT 1 719 445

ORIGINAL INSPECTED

6.70 009 525/281

Bei vielen technischen Verfahren ist es erforderlich, eine oder mehrere feste oder flüssige Komponenten in einer wäßrigen Phase in Anwesenheit eines wasserlöslichen Zelluloseäthers zu lösen, zu dispergieren oder zu emulgieren. Die Zelluloseäther werden als Schutzkolloide oder Verdickungsmittel zugesetzt, wobei sich z. B. Carboxymethylzellulose, Hydroxyäthylzellulose sowie Methylzellulose bewährt haben.

Hierbei wird im allgemeinen der wasserlösliche Zelluloseäther dem als Lösungs- oder Dispersionsmittel dienenden Wasser in einer dem Verwendungszweck entsprechenden Menge zugesetzt, worauf in die dadurch verdickte Lösung die zu lösenden, dispergierenden oder emulgierenden Komponenten unter Rühren oder Kneten eingearbeitet werden. Diese Arbeitsweise hat beträchtliche Nachteile, da einmal wegen der großen Viskosität der Zelluloseätherlösungen der Energiebedarf für die Durchmischung ungewöhnlich hoch ist und zum anderen eine homogene Verteilung der dispersen Phase, insbesondere bei hoher Viskosität, nicht zu erzielen ist.

Zur Vermeidung dieser Nachteile wird nun ein Verfahren vorgeschlagen, welches darauf beruht, daß man die Auflösung des Zelluloseäthers für eine gewisse Zeit verhindert, d. h. den Zelluloseäther vorübergehend unlöslich macht, während dieses Zeitraumes die Zweitstoffe in die leicht durchrührbare Suspension aus vorübergehend unlöslich gemachtem Zelluloseäther und Wasser zumischt und danach die Lösungen, Emulsionen bzw. Dispersionen durch Aufhebung der Unlöslichkeit des Zelluloseäthers verdickt.

Erfindungsgemäß wird demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von durch wasserlösliche Umsetzungsprodukte aus Zelluloseäther mit aliphatischen Dialdehyden verdickten wäßrigen kolloidalen Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man feinkörnige oder pulverförmige trockene Zelluloseäther im geschlossenen System oberflächlich bis zur Wasserunlöslichkeit mit Glyoxal oder Polyglyoxal vernetzt, in Wasser suspendiert, die zu lösenden emulgierenden oder dispergierenden Zweitstoffe gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge zusetzt und nach Durchmischung die Suspension alkalisch macht.

Es ist zwar bereits bekannt, wasserlösliche Zelluloseäther durch Behandlung mit bifunktionellen Verbindungen, unter anderem mit Glyoxal oder Polyglyoxal, oberflächlich zu vernetzen, um z. B. gemäß USA.-Patentschrift 2 329 741 durch Behandlung von wasserlöslichen Zelluloseäthern mit Glyoxal ein in Wasser nicht lösliches Produkt zu erhalten, oder um gemäß USA.-Patentschrift 2 879 268 durch Behandlung mit 0,005 bis etwa 5 Gewichtsprozent Formaldehyd oder Glyoxal ein Zusammenklumpen des Zelluloseäthers beim Eintragen in Wasser zu vermeiden. Auf dem gleichen Prinzip beruht die Behandlung gemäß deutscher Patentschrift 1 051 836, bei welcher man zur Beschleunigung des AuflöSENS von wasserlöslichen Zelluloseäthern in Wasser auf diese wasserlöslichen Zelluloseäther polyfunktionelle Verbindungen mit höchstens 4 C-Atomen zwischen den funktionellen Gruppen in Mengen von 0,001 bis 0,2 Mol je Grundmol Zelluloseäther in feinzerteilter pulveriger Form einwirken läßt und den Zelluloseäther dann durch Erwärmung auf 93 bis 105°C trocknet.

Diese bekannten Verfahren beruhen im Gegensatz zu der Zelluloseätherbehandlung, wie sie bei der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird, darauf, daß man entweder den Zelluloseäther vollständig wasserunlöslich macht oder ihn schnell wasserlöslich und nicht klumpend macht. Die Vernetzungsbehandlung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat dagegen die Wirkung, daß der Zelluloseäther vorübergehend unlöslich wird bzw. daß die Auflösung verzögert wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der trockene Zelluloseäther, z. B. Methylcellulose, mit einer Glyoxallösung behandelt und anschließend in einem geschlossenen System erwärmt, um eine oberflächliche Vernetzung zu erreichen. Je nach Vernetzungsgrad wird der behandelte Zelluloseäther mehr oder weniger schwerlöslich oder unlöslich in Wasser. Unter Schwerlöslichkeit ist dabei eine Verzögerung des AuflöSENS zu verstehen, d. h., es bildet sich zunächst eine Dispersion des Zelluloseäthers in Wasser, und erst dann, wenn die oberflächliche Vernetzung durch das Lösungsmittel aufgespalten worden ist, tritt Lösung ein. Bei Durchführung der vorliegenden Erfindung hat sich eine Lösungsverzögerung von etwa 1 Stunde als zweckmäßig erwiesen. Der Vernetzungsgrad und damit die Lösungsverzögerung sind abhängig

1. von der bezogen auf den Zelluloseäther angewandten Menge Glyoxal bzw. Polyglyoxal,
2. von der Erhitzungsdauer des behandelten Zelluloseäthers,
3. von der Erhitzungstemperatur.

Eine für die Durchführung der vorliegenden Erfindung ausreichende Vernetzung von Methylcellulose wurde beispielsweise durch Behandlung mit 8 Gewichtsprozent Glyoxal und ein sich anschließendes einstündiges Erhitzen auf 100°C im geschlossenen System erreicht. Durch Anwendung einer größeren Menge, d. h. etwa 10 bis 12 Gewichtsprozent, läßt sich die Behandlungszeit oder -temperatur erniedrigen. Vorzugsweise werden Temperaturen zwischen 80 und 120°C bei einer Behandlungsdauer von 1/2 bis zu 3 Stunden angewendet.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung werden zunächst die, wie oben beschrieben, vernetzten und dadurch vorübergehend wasserunlöslich gemachten Zelluloseäther in Wasser dispergiert. Da das Produkt sich zunächst nicht löst, tritt keine Viskositätserhöhung ein. In der nun bis zur beginnenden Verdickung zur Verfügung stehenden Zeit werden in die dünnflüssige Dispersion bzw. Suspension die weiteren Bestandteile, z. B. Pigmente, Weichmacher usw., eingebracht. Nach gleichmäßiger Durchmischung wird der pH-Wert durch Zugabe von Ammoniak oder einer anderen Base erhöht. Da hierdurch die oberflächliche Vernetzung des Zelluloseäthers zerstört wird, geht dieser schlagartig kolloid in Lösung, wodurch die Mischung die gewünschte Konsistenz und Stabilität erhält. Wenn der erhöhte pH-Wert beim Fertigprodukt stört, kann er durch Zugabe einer Säure wieder beliebig gesenkt und z. B. auf den Neutralpunkt eingestellt werden.

Gegenüber dem Stand der Technik bringt das erfindungsgemäße Verfahren große Vorteile. Der mechanische Aufwand und damit der Energieverbrauch beim Rühren der Zelluloseäther-Suspensionen ist gering, weil die Viskosität praktisch nicht erhöht ist.

3

Das Zumischen von Zweitstoffen läßt sich leicht durchführen, und eine homogene Verteilung im Dispersions- bzw. Lösungsmittel, d. h. Wasser, wird in kürzester Zeit erzielt. Dies ist von großer Wichtigkeit, da gerade in bezug auf die Homogenität der Endprodukte hohe Ansprüche gestellt werden.

Sofort nach Beendigung der Homogenisierung wird erfindungsgemäß eine Base zugesetzt, wodurch die oberflächliche Vernetzung zerstört wird und der Zelluloseäther augenblicklich kolloid in Lösung geht. Hierin liegt ein besonders großer Fortschritt, weil dadurch für die Mischung die Verweilzeit im Rührkessel gegenüber den herkömmlichen Verfahren erheblich verkürzt wird. Die Durchsatzmenge je Rührkessel kann dadurch auf das 4- bis 10fache gesteigert werden.

Im folgenden soll das erfindungsgemäße Verfahren an Hand von Beispielen näher erläutert werden. Alle Mengenangaben beziehen sich dabei auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

##### Herstellung einer Malerpaste

2,0 Teile einer wie beschrieben mit Glyoxal behandelten Methylzellulose mit einer Viskosität von 6000 cP in 2%iger Lösung wurden in 31 Teilen Wasser suspendiert. Dazu wurden unter Rühren 54 Teile Kreide, 9 Teile Lithopone mit 30% Zinksulfid, 4 Teile Titanweiß, 0,1 Teile Polyphosphat und 0,05 Teile eines Konservierungsmittels gegeben. Nach gründlicher Durchmischung wurde durch Zusetzen von Ammoniak der pH-Wert auf 10 bis 11 erhöht. Die Methylzellulose ging dadurch schlagartig in Lösung, wodurch sofort Verdickung zu einer homogenen Paste erfolgte.

#### Beispiel 2

##### Herstellung einer Komponente für eine Dispersionsfarbe

4,5 Teile mit Glyoxal vernetzter Methylzellulose wurden in 370 Teilen Wasser suspendiert. 8 Teile Natriumhexametaphosphat und 15 Teile Äthylenglykol wurden in dieser Suspension gelöst, worauf 1 Teil eines Netzmittels, 250 Teile Titandioxyd, 50 Teile Kreide, 150 Teile feingemahlener Dolomit

4

(20  $\mu$ ) und 50 Teile Talkum (20  $\mu$ ) eingerührt wurden. Nach gründlicher Durchmischung wurde die Suspension auf einen pH-Wert von 10 bis 11 gebracht, wodurch die Methylzellulose sofort in Lösung ging und die gewünschte Konsistenz erzielt wurde.

Zur Herstellung einer Dispersionsfarbe werden noch 492 Teile Polyvinylacetat einer 50%igen Polyvinylacetatdispersion sowie gegebenenfalls ein Konservierungsmittel hinzugefügt.

#### Beispiel

##### Herstellung einer Lebertran-Emulsion

1,2 Teile mit Glyoxal behandelte Methylzellulose wurden in 48 Teile Wasser eingerührt. Je 5 Teile einer 5%igen Calciumhypophosphatlösung und einer 5%igen Natriumhypophosphatlösung sowie 0,5 Teile Dicalciumphosphat wurden zugefügt. Unter kräftigem Rühren wurden in dieser Mischung 40 Teile eines Veterinär-Lebertranes emulgiert. Durch Einstellung eines pH-Wertes auf 9 bis 10 trat innerhalb von etwa 5 Minuten Verdickung durch Auflösen der Methylzellulose ein, wodurch eine gebrauchsfertige, stabile Lebertran-Emulsion erhalten wurde.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von durch wasserlösliche Umsetzungsprodukte aus Zelluloseäther mit aliphatischen Dialdehyden verdickten wäßrigen kolloidalen Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man feinkörnige oder pulverförmige trockene Zelluloseäther im geschlossenen System oberflächlich bis zur Wasserunlöslichkeit mit Glyoxal oder Polyglyoxal vernetzt, in Wasser suspendiert, die zu lösenden emulgierenden oder dispergierenden Zweitstoffe gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge zusetzt und nach Durchmischung die Suspension alkalisch macht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die alkalisch gestellte Suspension nach der Auflösung der Zelluloseäther neutralisiert oder ansäuert.